






Stabilization of oxymethylene copolymers

Patent number: DE1445294
Publication date: 1968-11-14
Inventor: MICHAEL BERARDINELLI FRANK; ESTILL WALL
JAMES; TROY SMITH ELDRED; JORDAN FISHER
GENE
Applicant: CELANESE CORP
Classification:
- international: C08G9/32
- european: C08G2/00
Application number: DE19611445294 19610420
Priority number(s): US19600023658 19600421; US19610102096 19610411;
US19610102097 19610411

Also published as:

 US3174948 (A1)
 NL263823 (A)
 GB986925 (A)
 DE1795570 (A1)
 CH423240 (A)

more >>

Abstract not available for DE1445294

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide**BEST AVAILABLE COPY**

(51)

Int. Cl.:

C 08 g - 1/22

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b5 - 1/22

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1445 294

Aktenzeichen: P 14 45 294.9 (C 23 923)

Anmeldetag: 20. April 1961

Offenlegungstag: 14. November 1968

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum:

21. April 1960

11. April 1961

11. April 1961

(33)

Land:

V. St. v. Amerika

V. St. v. Amerika

V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen:

23658

102096

102097

(54)

Bezeichnung:

Gegen Abbau stabilisierte, feste Polymere und Verfahren
zu ihrer Herstellung

(61)

Zusatz zu:

—

(62)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

Celanese Corp. of America, New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Kreiser, Dr.-Ing. Andreas von; Schönwald, Dr.-Ing. Karl;
Meyer, Dr.-Ing. Theodor; Fues, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. J. F.;
Patentanwälte, 5000 Köln

(72)

Als Erfinder benannt:

Berardinelli, Frank Michael, Summit; Wall, James Estill, Newark; N. J.;
Smith, Eldred Troy; Fisher, Gene Jordan; Clarkwood, Tex. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 25. 1. 1968

ORIGINAL INSPECTED

© 11. 68 809 808/715

9/110

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD

DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES

1445294

KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

2. Juli 1968

Fu/bz

Celanese Corporation of America, 180 Madison Avenue,
New York 16, New York (V.St.A.).

Gegen Abbau stabilisierte, feste Polymere und Verfahren zu
ihrer Herstellung

Die Erfindung betrifft gegen Abbau stabilisierte Polymere und ein Verfahren zur Herstellung von solchen Polymeren, die gegen Abbau beständig sind, insbesondere aus Polymeren, die zum Abbau neigen.

Die Erfindung wird in Verbindung mit thermisch stabilisierten Oxymethylenpolymeren beschrieben, jedoch sind die erfindungsgemäßen Methoden auch auf andere Polymere anwendbar, insbesondere auf Polymere, die weitgehend von Monomeren stammen, die gewöhnlich keine stabilen Polymeren ergeben.

Oxymethylenpolymere, d. h. Polymere mit direkt aneinander gebundenen wiederkehrenden Einheiten der Formel $-\text{CH}_2\text{O}-$, können durch Polymerisation von wasserfreiem Formaldehyd oder von Trioxan, dem cyclischen Trimeren von Formaldehyd, hergestellt werden. Die thermische Stabilität und das Molekulargewicht von Oxymethylenpolymeren sind verschieden je nach der Herstellungsweise. Oxymethylenpolymere, die hauptsächlich aus Oxymethylengruppen bestehen, jedoch auch Oxyalkylengruppen mit zwei oder mehr benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, weisen erhöhte thermische Stabilität auf. Polymere dieser Art können durch Copolymerisation von Trioxan mit 0,1 bis 15 Mol-% eines cyclischen Äthers, der wenigstens zwei benachbarte Kohlenstoffatome enthält, hergestellt werden, wie in der Patentschrift.....(Patentanmeldung C 18 495 IVb/390) der

Anmelderin beschrieben. Bevorzugt werden solche Polymeren, die aus Oxymethylen- und Oxyäthylengruppen bestehen, wie sie beispielsweise durch Copolymerisation von Trioxan mit Dioxolan oder mit Äthylenoxyd erhalten werden können. Durch Zugabe von chemischen Stabilisatoren war es möglich, die Oxymethylenpolymeren weiter zu stabilisieren, so daß ihre Abbaugeschwindigkeit für den größten Teil der Polymermasse weniger als etwa 0,1 Gew.-% pro Minute beträgt. (Unter "Geschwindigkeit des thermischen Abbaues" eines Polymeren ist die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes zu verstehen, wenn das Polymere in einem Umluftofen bei 222° gehalten wird.) Trotz dieser hohen Stabilität des größten Teils der Polymermasse war es jedoch schwierig, die Anfangsgeschwindigkeit des thermischen Abbaues auf eine zufriedenstellende Höhe zu senken. Es wurde festgestellt, daß die Geschwindigkeit des thermischen Abbaues des größten Teils der Polymermasse auf weniger als 0,1 Gew.-% pro Minute gesenkt werden kann, während sie für die ersten 0,5 bis 20 Gew.-% des Polymeren höher liegt und etwa 1 bis 0,5 Gew.-% pro Minute beträgt. Der Einfachheit halber wird die Geschwindigkeit des thermischen Abbaues für den größten Teil der Polymermasse nachstehend als "Grundgeschwindigkeit" des thermischen Abbaues bezeichnet.

Während der Formgebung werden Oxymethylenpolymere gewöhnlich für verhältnismäßig kurze Zeiten von etwa 5 Sekunden bis etwa 5 Minuten auf Temperaturen zwischen etwa 180 und etwa 230° erhitzt. Auch in Fällen, in denen die Grundgeschwindigkeit des thermischen Abbaues auf weniger als 0,1 Gew.-% pro Minute gesenkt worden ist, zeigte es sich, daß die Formteile infolge Gasbildung eine ungleichmäßige Oberfläche aufweisen, es sei denn, daß auch die Anfangsgeschwindigkeit des thermischen Abbaues auf einen Wert unter 0,1 Gew.-% pro Minute gesenkt wird.

Gemäß der Erfindung werden Oxymethylenpolymere, die im Polymermolekül Oxyalkyleneinheiten mit zwei oder mehr benachbarten Kohlenstoffatomen enthalten, dem basischen und/oder hydrolytischen Abbau unter nicht-sauren Bedingungen unterworfen, um Formaldehyd oder dessen Elemente aus dem Polymeren zu ent-

fernen. Um den Abbau zu bewirken, kann das Polymere mit Wasser oder einem wässrigen Medium, das eine basische Substanz enthält, erhitzt werden, jedoch kann das Wasser ganz oder zum Teil durch eine organische Hydroxyverbindung, z. B. einen primären, sekundären oder tertiären Alkohol, ersetzt werden, und in der bevorzugten Durchführungsform des Verfahrens gemäß der Erfindung wird ein wässriges Lösungsmittelgemisch für das Polymere verwendet. Vorzugsweise wird das Polymere der Abbaubehandlung unterworfen, bis im wesentlichen Gewichtskonstanz erreicht ist.

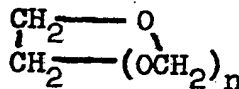
Das Hauptprodukt des durch Hydrolyse vorgenommenen Abbaues von Oxymethylenpolymeren ist Formaldehyd. Es wird angenommen, daß dieser durch aufeinanderfolgende Loslösung von endständigen Einheiten der Formel $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ vom Ende der Polymerkette gebildet wird, wobei ein Wasserstoffatom von jeder dieser entfernten endständigen Gruppen zum Sauerstoffatom der benachbarten Gruppe übergeht. Wenn beispielsweise, wie oben erwähnt, Oxyäthyleneinheiten in der Polymerkette vorhanden sind, dürfte die aufeinanderfolgende Loslösung von $-\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ -Einheiten stattfinden, bis eine Oxyäthyleneinheit erreicht ist, jedoch ist die dann gebildete $-\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{OH}$ -Gruppe gegen diese Loslösung beständig, bleibt an die Polymerkette gebunden und schützt das Polymere vor weiterer Hydrolyse. Es zeigte sich, daß das auf diese Weise abgebaute Polymere eine höhere thermische Anfangsstabilität aufweist als das ursprüngliche Polymere, aus dem es erhalten wurde. Ferner wurde gefunden, daß das Produkt nach Erreichen der Gewichtskonstanz trotz seines noch hohen Gehalts an Oxymethyleneinheiten auch äußerst stabil gegenüber dem Angriff durch die basischen Reaktionsteilnehmer selbst bei Konzentrationen und Bedingungen ist, die schärfer sind, als sie in der Abbaubehandlung angewendet werden. Gemäß der Erfindung können Oxymethylenpolymere erhalten werden, die (als Platte von 1,25 mm Dicke) der Einwirkung von 50%igem Natriumhydroxyd bei 145° ausgesetzt werden können, wobei nicht mehr als etwa 1 Gew.-% in einer halben Stunde verloren geht.

Natürlich kann der chemische Abbau durch chemische Umsetzung eines Polymeren, das sowohl instabile als auch verhältnismäßig stabile Teile in seinem Molekül enthält, zwecks Entfernung der instabilen Anteile vor dem Einsatz des Polymeren in die Formgebung, bei der sonst zwangsläufig ein unbefriedigendes Produkt als Folge des thermischen Abbaues während der Formgebung erhalten wird, auch auf andere Polymere außer Oxymethylenpolymeren angewendet werden. Unter die Erfindung fällt ganz allgemein die Stabilisation von unter Normalbedingungen festen Polymeren, die dieser Behandlung unterworfen werden können.

Die Erfindung ist besonders wichtig im Zusammenhang mit unter Normalbedingungen festen wasserunlöslichen Polymeren, die wiederkehrende Oxymethylengruppen und 0,5 bis 25 höhere Oxyalkylengruppen pro 100 Oxymethylengruppen, insbesondere 0,7 bis 4 höhere Oxyalkylengruppen mit bis zu 5 C-Atomen pro 100 Oxymethylengruppen enthalten. In den bevorzugten Polymeren sind die höheren Oxyalkylengruppen Oxyäthylengruppen.

Zu den Polymeren, die vorteilhaft der Behandlung gemäß der Erfindung unterworfen werden können, gehören solche, die in ihrer Struktur wiederkehrende Einheiten der Formel

$(-O-CH_2-(\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}})_n-)$ enthalten, in der n eine ganze Zahl von Null bis 4 und n in 99,5 bis 75 % der wiederkehrenden Einheiten Null ist. Bevorzugt werden Polymere, die in ihrer Struktur wiederkehrende Einheiten der Formel $(-O-CH_2-(CH_2)_n-)$ enthalten, in der n eine ganze Zahl von Null bis 2 ist und n in 99,5 bis 75 % der wiederkehrenden Einheiten einen Wert von Null hat. Diese Polymeren können durch Copolymerisation von Trioxan mit einem cyclischen Äther der Struktur



wobei n eine ganze Zahl von Null bis 2 ist, hergestellt werden. Zu den speziellen cyclischen Äthern, die verwendet werden können, gehören Äthylenoxyd, 1,3-Dioxolan, 1,3,5-Trioxepan, 1,3-Dioxan, Trimethylenoxyd, Pentamethylenoxyd, 1,2-Propylenoxyd, 1,2-Butylenoxyd, Neopentylformal, Pentaerythritdiformal, Tetrahydrofuran und Butadienmonoxyd.

Vorzugsweise wird als Katalysator bei der Herstellung der gewünschten Polymeren ein Borfluorid-Koordinationskomplex mit organischen Verbindungen verwendet, in dem Sauerstoff oder Schwefel das Donatoratom ist, insbesondere Borfluorid-dibutylätherat, der Koordinationskomplex von Borfluorid mit Dibutyläther. Das zur Herstellung des Polymeren verwendete Reaktionsgemisch enthält den cyclischen Äther in Mengen zwischen etwa 0,5 und 30 Mol-%, vorzugsweise zwischen etwa 0,7 und 4 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmole des Monomeren. Die Herstellung der Polymeren ist Gegenstand des Patents(Patentanmeldung C 18 495 IVb/39c) der Anmelderin.

Das Polymere kann der Abbaubehandlung unmittelbar nach Vollendung der Polymerisationsreaktion unterworfen oder gegebenenfalls zur Entfernung von nicht umgesetzten Monomeren, Lösungsmittel- und Katalysatorresten zuerst gewaschen und getrocknet werden. Es kann der Abbaubehandlung als feinteiliger Feststoff, z. B. in einer Aufschlemmung, unterworfen werden, wird jedoch vorzugsweise in Lösung eingesetzt.

Geeignete Lösungsmittel für das Polymere sind Dimethylformamid, Benzylalkohol, Methanol, Äthylenglycol und Anisol. Ein Lösungsmittel, das eine Hydroxylgruppe enthält, beispielsweise Benzylalkohol, Methanol oder Äthylenglycol, kann gleichzeitig als die bereits genannte Hydroxyverbindung als Teil des den Abbau bewirkenden Mittels dienen. Einige Lösungsmittel, z. B. wässriges Dimethylformamid, haben keinerlei lösende Wirkung auf das Polymere, bis Temperaturen in der Größenordnung von 130° erreicht sind. Die Menge des Lösungsmittels hängt natürlich von seiner Art, dem Polymeren und dem basischen Material ab. Im allgemeinen sind Mengen zwischen etwa 200 und 3 cm^3 Lösungsmittel pro Gramm Polymerisat geeignet. Vorzugsweise werden etwa 7 - 20 cm^3 verwendet.

Wie bereits erwähnt, wird bei einer der wichtigsten Ausführungsformen des Verfahrens die Abbaubehandlung unter Verwendung eines wässrigen Lösungsmittelgemisches für das Polymere durchgeführt. Bei der genannten Methode enthält das Lösungsmittelgemisch außer Wasser eine wasserlösliche, unter Normal-

bedingungen flüssige, nichtsaure organische Verbindung, die ein Äthersauerstoffatom oder ein Sauerstoffatom in einer Hydroxygruppe oder eine direkt an ein Kohlenstoffatom gebundene nicht-endständige Carbonylgruppe enthält.

Das Lösungsmittelgemisch kann 10 - 90 Gew.-% Wasser enthalten. Geeignete organische Verbindungen sind u. a. Alkohole, wie Methanol, Äthanol, Propanol, Isopropylalkohol, tertiärer Butylalkohol und Allylalkohol; Glycole, wie Äthylenglycol; Ketone, wie Aceton und Methyläthylketon; Alkanolamine, wie Mono-, Di- und Triäthanolamin; Ester, wie Methylacetat und Methylformiat, und Äther, wie Methylisopropyläther, Methylal, m-Dioxan und p-Dioxan. Bevorzugt als organische Verbindungen werden die wasserlöslichen, unter Normalbedingungen flüssigen Alkanole. Die Erfindung wird weiterhin in erster Linie in Verbindung mit diesen Alkanolen beschrieben. Die Wasserlöslichkeit der organischen Verbindung muß zumindest derart sein, daß die Bildung einer einphasigen Mischung aus den gewünschten Anteilen bei der Behandlungstemperatur möglich ist.

Es wurde festgestellt, daß die beschriebenen wässrigen Mischungen vollständige Auflösung des Polymeren bei niedrigeren Temperaturen, als es entweder bei Wasser oder der organischen Verbindung allein der Fall ist, und einen schnelleren Verlauf der Hydrolyse bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen, als es sonst der Fall ist, ausgenommen wenn teure und ungewöhnliche Lösungsmittel verwendet werden.

Die Abbaubehandlung von Oxymethylenpolymeren kann eine Zeit von weniger als 15 Sekunden bis zu etwa 10 Stunden in Anspruch nehmen. Die Zeit ist abhängig von den Bestandteilen des zum Abbau verwendeten Mediums, der Schärfe der angewendeten Bedingungen und dem physikalischen Zustand des Polymeren. Unter den bevorzugten Behandlungsbedingungen ist der Abbau gewöhnlich innerhalb von 15 Sekunden bis zu 2 Minuten abgeschlossen. Die Abbaubehandlung kann sehr zufriedenstellend zwischen 90 und 200° durchgeführt werden und erfolgt vorzugsweise zwischen 130 und 180°.

Vorzugsweise werden basische Stoffe verwendet, die in Wasser oder in der organischen Hydroxyverbindung oder in dem verwendeten wässrigen Lösungsmittelgemisch löslich sind. Geeignet ist ein stark basisches Hydroxyd, z. B. das Hydroxyd eines Alkalimetalls oder eines Alkalierdmetalls, oder ein Salz einer starken Base mit einer schwachen Säure oder Ammoniak oder eine organische Base, z. B. ein Amin oder ein Amidin. Als spezielle basische Stoffe kommen Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Natriumcarbonat, Natriumacetat, Ammoniumhydroxyd, Triäthanolamin, Tripropylamin, Tetramethylguanidin, Trimethylamin und Tributylamin infrage.

Die Menge des basischen Stoffs kann innerhalb weiter Grenzen liegen und hängt von dem jeweiligen Polymeren, dem basischen Stoff und den angewendeten Hydrolysebedingungen ab. Vorzugsweise werden wenigstens 0,1 Gew.-% basisches Material, bezogen auf das Polymere, verwendet. Es kann eine größere Menge, z. B. bis zu dem zehnfachen Gewicht des Polymeren, gebraucht werden, jedoch kann die Abbaubehandlung gegebenenfalls auch aus der Hydrolyse in Abwesenheit von jeglichem basischem Material bestehen. Wenn kein basischer Stoff verwendet wird, ist es zweckmäßig, die Hydrolyse in einem gepufferten System vorzunehmen, da das System andernfalls durch die Hydrolyseprodukte sauer werden würde. Ein saurer Abbau ist nicht selektiv und ergibt nicht das durch das Verfahren gemäß der Erfindung gebildete stabile Polymere. Die alkalische Hydrolyse ist der neutralen Hydrolyse vorzuziehen, da sie schneller verläuft und der alkalische Stoff einen etwa vorhandenen Polymerisationskatalysator, der sonst das Polymere während der Hydrolyse abbauen würde, neutralisiert. Die bevorzugte Menge des basischen Stoffs liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 20 %, bezogen auf das Gewicht des Polymeren. Wenn jedoch Ammoniak als basischer Stoff verwendet wird, beträgt die Menge vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.-%, um die Bildung von Nebenprodukten, die mit einem Geruch behaftet sind, zu vermeiden.

Das Wasser, die organische Hydroxyverbindung oder das wässrige Lösungsmittelgemisch ist vorzugsweise in Mengen zwischen dem

5- und 10-fachen Gewicht des Polymeren vorhanden. Jedoch können gegebenenfalls auch kleinere Mengen, z. B. bis hinab zu 0,1 %, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, und natürlich auch viel größere Mengen, z. B. bis zum 100-fachen Gewicht des Polymeren, verwendet werden. Bei den höheren Temperaturen, die für die Abbaubehandlung genannt wurden, kann Wasser als Dampf in der Reaktionszone anwesend sein. Vorzugsweise wird jedoch die Behandlung unter einem solchen Druck durchgeführt, daß das Wasser in der flüssigen Phase bleibt.

In einer vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens kann rohes Oxymethylenpolymerisat, das aus der Polymerisationszone entnommen wird, mit einem Medium, das sich zur Durchführung der Abbaubehandlung eignet, gekühlt werden. Beispielsweise kann ein Produkt, das bei einer Temperatur zwischen etwa 60 und etwa 116° aus einer Polymerisationszone entnommen wird, mit einem Wasser-Methanol-Gemisch, das 30 - 90 Gew.-% Methanol, bezogen auf das Gewicht der Mischung enthält, in einer Menge, die dem 5- bis 50-fachen des Polymergewichts entspricht, gekühlt werden. Die Mischung aus Polymerisationsprodukt und Kühlmedium wird naß gemahlen, um die größeren Teilchen des Polymeren zu zerkleinern und eine Aufschlemmung zu bilden, die 2 - 20 Gew.-% Feststoff enthält. Nach Zugabe von 10 bis 1000 ppm Ammoniak (bezogen auf das Gewicht des festen Polymeren) wird die Aufschlemmung durch einen Doppelrohr austauscher geleitet, in dem sie eine Temperatur zwischen etwa 150 und 180° und einen Druck zwischen etwa 16 und 21 kg/cm² erreicht. Unter diesen Bedingungen löst sich das Polymere im Aufschlemmungsmedium. Die Verweilzeit im Rohraustauscher beträgt 30 bis 60 Sekunden. Dann wird Wasser in dindm Misch-T-Stück zugegeben, um die Temperatur auf eine Höhe von 30 bis 95° zu senken, wobei das Polymere ausfällt.

Besonders günstig als Lösungsmittel sind Isopropylalkohol-Wasser-Mischungen, da die Polymeren sich aus ihnen in Form von Granulat niederschlagen.

Während der Abbaubehandlung wird ein Teil des Polymeren zersetzt, so daß ein Gewichtsverlust des Polymeren eintritt. Die

Behandlung ist abgeschlossen, wenn der Gewichtsverlust praktisch aufhört. Zwischen 5 und 40 Gew.-% des Polymeren können verloren gehen, bevor die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes auf etwa 0,1 - 5 % des ursprünglichen Wertes fällt, was ein Anzeichen dafür ist, daß die Behandlung im wesentlichen abgeschlossen ist. An diesem Punkt weisen wenigstens 95% der Moleküle des Oxymethylenpolymeren höhere Oxyalkyleneinheiten an beiden Enden auf. Der Gewichtsverlust, den ein Oxymethylenpolymeres während der Behandlung erfährt, ist von dem jeweils behandelten Polymeren und insbesondere von der Zahl höherer Oxyalkylengruppen pro 100 Oxymethylengruppen im Polymeren abhängig.

Nach dem Abschluß der Behandlung kann das Polymere aus der Lösung durch Kühlen auf die beschriebene Weise oder durch Zusatz einer großen Menge eines nicht lösenden Stoffs niedergeschlagen und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet werden.

Es ist gewöhnlich zweckmäßig, dem Polymeren einen oder mehrere thermische Stabilisatoren zuzugeben, um den thermischen Abbau noch weiter zu verringern. Der Anteil des zugegebenen Stabilisators hängt von dem jeweils verwendeten Stabilisator ab, jedoch erwies sich eine Menge von 0,05 - 10 Gew.-% (bezogen auf Polymeres) für die meisten Stabilisatoren als geeignet.

Ein geeignetes Stabilisatorsystem ist beispielsweise eine Kombination eines Antioxydationsmittels, z. B. eines phenolischen Antioxydants, mit einem die Kettenspaltung verhindernden Bestandteil, und zwar gewöhnlich einer Verbindung oder einem Polymeren, das dreiwertige Stickstoffatome enthält. Geeignete Stabilisatorsysteme dieser Art und Methoden zur Zugabe der Stabilisatoren sind Gegenstand des Patents..... (Patentanmeldung C 22 697 IVb/39b) der Anmelderin

Beispiel 1

500 Gew.-Teile eines Oxymethylenpolymeren, das 3,1 Gew.-% von Dioxolan stammende Monomereinheiten enthielt, 1000 Teile Wasser und 150 Teile Triäthanolamin wurden 2,25 Stun-

den in einem verschlossenen, unter Druck stehenden Gefäß auf 140 - 150° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde das Gefäß auf Raumtemperatur gekühlt und geöffnet. Das Polymere wurde nacheinander mit Aceton und heißem Wasser gewaschen und dann getrocknet.

Proben des Produkts und des ursprünglichen Polymeren wurden mit je 0,1 Gew.-% Cyanoguanidin und 0,5 Gew.-% 2,2'-Methylenbis-(4-methyl-6-tert. butylphenol) geknetet, und zwar 45 Minuten in einem erhitzten Pfeleiderer-Knetter. Die Temperatur während des Knetens betrug 200 - 202°. Die Menge des während des Knetens verlorenen Materials und die Geschwindigkeiten des thermischen Abbaues des ursprünglichen und behandelten Polymeren vor und nach Zugabe der Stabilisatoren sind nachstehend in Tabelle 1 aufgeführt. Die Geschwindigkeit des thermischen Abbaues in diesem Beispiel und in den folgenden Beispielen ist in Gew.-% Verlust/Minute angegeben.

Tabelle 1

Polymerisat	Abbaugeschwindigkeit		Gewichtsverlust während des Knetens
	Ohne Stabilisatoren	Mit Stabilisatoren	
Ursprüngl. Polymeres	0,88	0,018	5 %
Nach Behandlung	0,50	0,015	0,2 %

Beispiel 2

Eine Mischung aus 100 g eines Oxymethylenpolymeren, hergestellt durch Copolymerisation von Trioxan und Dioxolan, mit einem Oxyäthylengehalt entsprechend 3,9 Gew.-% Dioxolan, 1000 cm³ Wasser und 67 cm³ Ammoniumhydroxyd (28 % NH₃) wurde 17,5 Stunden in einem Glaskolben unter Rückfluß auf 95 - 98° erhitzt. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch gekühlt. Das Polymere wurde abfiltriert und dann mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug 9 %, bezogen auf das Gewicht des ursprünglichen Polymeren.

Proben des ursprünglichen Polymeren und des behandelten Polymeren wurden 45 Minuten auf die in Beispiel 1 beschriebene

Weise mit 0,1 Gew.-% Nitrilotripropionamid und 0,5 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis-(5-methyl-6-tert. butylphenol) geknetet. Die Menge des während des Knetens verloren gegangenen Materials und die Abbaugeschwindigkeiten des ursprünglichen Polymeren und des behandelten Polymeren nach der Zugabe der Stabilisatoren sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	Abbaugeschwindigkeit	Gewichtsverlust während des Knetens
Ursprüngliches Polymer	0,06	16,4 %
Behandeltes Polymer	0,02	7,4 %

Beispiel 3

Eine Mischung aus 120 g eines Oxymethylenpolymeren, das durch Copolymerisation von Trioxan und Dioxolan hergestellt worden war und einen Oxyäthylengehalt entsprechend 3,1 Gew.-% Dioxolan aufwies, 600 cm³ Wasser, 600 cm³ Dimethylformamid und 37g Tripropylamin wurde 21 Minuten in einem Druckgefäß auf 148 - 152° erhitzt. Das Polymere befand sich in Lösung. Nach Abkühlung zur Niederschlagung des Polymeren wurde das abgeschiedene Material abfiltriert und mit Aceton gewaschen und getrocknet. Der Gewichtsverlust betrug 8,4 % des ursprünglichen Polymeren.

Proben des ursprünglichen Polymeren und des behandelten Polymeren wurden mit den in Beispiel 1 verwendeten Stabilisatoren geknetet. Die Ergebnisse nach der Stabilisation sind in Tabelle 3 genannt.

Tabelle 3

	Abbaugeschwindigkeit	Gewichtsverlust während des Knetens
Ursprüngliches Polymer	0,016	6 %
Behandeltes Polymer	0,010	2 %

Wenn das behandelte Polymere nur 7 Minuten mit den Stabilisatoren geknetet wurde, betrug der Gewichtsverlust 1,7 % und die Abbaugeschwindigkeit 0,009.

Beispiel 4

Eine Mischung aus 120 g des in Beispiel 3 verwendeten Polymeren, 600 cm³ Dimethylformamid, 590 cm³ Wasser und 20 g konzentriertem Ammoniumhydroxyd (28 % NH₃) wurde 10 Minuten in einem Druckgefäß auf 148 - 152° erhitzt. Das Polymere befand sich in Lösung. Nach Abkühlung zur Ausfällung des Polymeren, Waschen mit Wasser und Trocknen waren 10,3 Gew.-% des ursprünglichen Polymeren verloren gegangen.

Wenn das Polymere 7 Minuten auf die in Beispiel 3 beschriebene Weise geknetet wurde, verlor es 1,8 % seines Gewichts, und seine Abbaugeschwindigkeit betrug 0,007.

Beispiel 5

Eine Mischung aus 100 g des in Beispiel 3 verwendeten Polymeren, 1000 cm³ Methanol und 20 g Tetramethylguanidin wurde 15 Minuten in einem Druckgefäß auf 158 - 165° erhitzt. Nach Abkühlung zur Ausfällung des Polymeren, Waschen mit Wasser und Trocknen waren 12,1 Gew.-% des Polymeren verloren gegangen. Wenn das Polymere 7 Minuten wie in Beispiel 3 geknetet wurde, verlor es 1,4 % seines Gewichts, und die Geschwindigkeit des thermischen Abbaues betrug 0,009.

Beispiel 6

a) Eine Mischung aus 100 Gew.-Teilen Trioxan, 2,4 Teilen Äthylenoxyd, 1,1 Teilen Cyclohexan, 340 ppm. Methylal und 70 ppm. Bortrifluorid (als Dibutylätheratkomplex) wurde dem einen Ende eines kontinuierlichen Kneters zugeführt, der mit unterbrochenen Schneckenflügeln in einem zylindrischen Gehäuse versehen war. An der Innenfläche des Knetergehäuses waren Zahnreihen angeordnet, und die Schnecke wurde sowohl in Drehung versetzt als auch derart vor und zurück bewegt, daß die Zähne auf dem Gehäuse durch die Unterbrechungen im Flügel der Schnecke geführt wurden. Die Reaktionsmasse rückte auf einem allgemein schneckenförmigen Weg unter abwechseln-

der Vorwärts- und Rückwärtsbewegung zum Austritt vor.

Die Temperatur im Mischer stieg auf maximal 105 - 115° am Ausstoßende. Die Verweilzeit im Knetter betrug etwa 1 Minute.

b) Das ausgestoßene Produkt wurde in einer Naßmühle mit 1250 Teilen einer Lösung von 59,9 Gew.-% Methanol, 40 Gew.-% Wasser und 0,1 Gew.-% Ammoniak gemischt und zu einer Aufschlemmung mit 8 % Feststoffgehalt gemahlen. Die Aufschlemmung wurde in einen Doppelrohrtaustauscher geführt, in dem sie auf 160° bei 16,8 kg/cm² erhitzt wurde. Das Polymere löste sich. Nach 45 Sekunden im Austauscher wurde Wasser in einem Misch-T-Stück zugegeben, um die Temperatur zu senken und das Polymere auszufällen.

Beispiel 7

Eine Probe eines Polymeren, das auf die in Beispiel 6 a) beschriebene Weise hergestellt worden war, wurde in einer ammoniakfreien Methanol-Wasser-Lösung (Gewichtsverhältnis 60:40) gekühlt, abgetrennt und getrocknet. Eine Mischung aus 130 Gew.-Teilen des trockenen Polymeren und 867 Gew.-Teilen einer Lösung, die 59,9 Gew.-% Isopropylalkohol, 40,0 Gew.-% Wasser und 0,1 Gew.-% Ammoniak enthielt, wurde in einem 3 l-Schüttelautoklaven bei einem Druck von 10,5 kg/cm² schnell auf 160° erhitzt. Sobald die Temperatur 160° erreichte, wurde der Autoklav in ein Wasserbad getaucht, um die Temperatur schnell zu senken und das Polymere auszufällen. Das Polymere fiel als gleichmäßige körnige Masse aus, die etwa 95 % der Mutterlauge enthielt.

Beispiel 8

Eine Mischung aus 130 Gew.-Teilen eines auf die in Beispiel 6a) beschriebene Weise hergestellten Polymeren und 867 Gew.-Teilen einer Lösung, die 58 Gew.-% Aceton, 41,9 Gew.-% Wasser und 0,1 Gew.-% Natriumacetat enthielt, wurde auf die in Beispiel 7 beschriebene Weise in einem 3 l-Autoklaven behan-

delt. Das Polymere fiel als gleichmäßige körnige Masse aus, die etwa 95 % der Mutterlauge enthielt.

Der Vorteil der Verwendung eines Wasser-Isopropylalkohol-Gemisches wie in Beispiel 7 und 8 ist aus folgendem ersichtlich:

Wenn in Beispiel 7 anstelle der Mischung 867 Teile Wasser oder Isopropylalkohol verwendet werden, fällt das Polymere als harter, nicht zerbröckelnder Klumpen und nicht als gleichmäßige körnige Masse an.

Beispiel 9

60 g eines Copolymeren aus Trioxan und etwa 2 Gew.-% Äthylenoxyd werden in 274 g Wasser bei einer Temperatur von etwa 140 bis 152°C während eines Zeitraumes von etwa 15 Minuten behandelt. In der Behandlungslösung liegt keine basische Substanz wie Ammoniak, Natriumhydroxyd usw. vor, auch sind keine Alkohole oder andere organische, Hydroxyverbindungen enthaltende Materialien zugegen. Nach Kühlung wird das Polymere abgetrennt, gefiltert und zweimal mit je 500 cm³ Aceton gewaschen und erneut getrocknet. Die angegebene Behandlung hat zu einem Gewichtsverlust des Polymeren von etwa 16 % geführt. Das getrocknete Polymere wird mit 0,5 Gew.-% von 2,2'-Methylen-bis(4-Methyl-6-tert.-butylphenol) und etwa 0,1 Gew.-% Cyanoguanidin während eines Zeitraumes von 7 Minuten bei einer Temperatur von etwa 210°C zermahlen. Hierdurch wird ein Gewichtsverlust von etwa 5 % hervorgerufen. Das behandelte Polymere besitzt eine thermische Zersetzungsgeschwindigkeit von 0,023 Gew.-% pro Minute, gemessen durch Erhitzen des Polymeren auf eine Temperatur von 230°C in einem offenen Gefäß und in einer zirkulierenden Luftatmosphäre.

Beispiel 10

13 Gew.-% des Copolymeren aus Beispiel 9 werden zusammen mit 87 Gew.-% eines Gemisches aus 59,9 % Methylalkohol, 39,03 %

Wasser, 1 % Natriumacetat und 0,07 % Essigsäure einer Abbaureaktion unterworfen. Das Gemisch von Natriumacetat und Essigsäure dient als Puffer zur Aufrechterhaltung des p_H -Wertes von 7 in der Reaktionslösung. Die Behandlung findet bei 160°C für den Zeitraum von 4 Minuten statt. Nach dem Abkühlen wird das polymere Material abgetrennt, gefiltert, zur kleinen Teilchengröße verrieben, zweimal mit Wasser, einmal mit Aceton gewaschen und dann getrocknet. Das Polymere hat bei dieser Behandlung etwa 9 % seines Gewichtes verloren. Das getrocknete Polymere wird anschließend mit 0,5 Gew.-% von 2,2-Methylen- bis (4-Methyl-6-tert.butylphenol) und etwa 0,1 Gew.-% von Cyanoguanidin für den Zeitraum von 7 Minuten bei der Temperatur von etwa 210°C vermahlen. Hierdurch wird ein Gewichtsverlust von etwa 1 % bewirkt. Das so behandelte Copolymere hat eine thermische Zersetzungsgeschwindigkeit von 0,043 Gew.-% pro Minute, gemessen durch Erhitzen des Polymeren auf 230°C in einem offenen Gefäß in einer zirkulierenden Luftatmosphäre.

Patentansprüche

1. Durch Abbau instabiler Kettenenden stabilisierte feste Oxymethylencopolymere, die in der Molekülkette neben Oxymethyleneneinheiten eine geringe Anzahl von Oxyalkyleneinheiten mit benachbarten Kohlenstoffatomen aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß die Endgruppen des Copolymerenmoleküls im wesentlichen Oxyalkylengruppen mit benachbarten Kohlenstoffatomen sind.
2. Stabilisierte Oxymethylencopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf 100 Oxymethylengruppen 0,5 bis 25 höhere Oxyalkylengruppen, insbesondere 0,7 bis 4 höhere Oxyalkylengruppen mit bis zu 5 C-Atomen enthalten.
3. Stabilisierte Oxymethylencopolymere nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus wiederkehrenden Einheiten der Formel $(-O-CH_2-(CH_2)_n)$ aufgebaut sind, in der n eine ganze Zahl von 0 bis 2 ist und n in 99,5 bis 75 % der wiederkehrenden Einheiten einen Wert von 0 hat.
4. Stabilisierte Oxymethylencopolymere nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch partiellen hydrolytischen Abbau stabilisierte Mischpolymerisate von Trioxan mit cyclischen Äthern wie Äthylenoxyd, 1,3-Dioxolan, 1,3,5-Trioxepan, 1,3-Dioxan, Trimethylenoxyd, Pentamethylenoxyd, 1,2-Propylenoxyd, 1,2-Butylenoxyd, Neopentylformal, Pentaerythritdiformal, Tetrahydrofuran oder Butadienmonoxyd sind.
5. Verfahren zum thermischen Stabilisieren von Oxymethylencopolymeren, die in der Molekülkette neben den Oxymethyleneneinheiten eine geringe Anzahl von Oxyalkyleneinheiten mit benachbarten Kohlenstoffatomen aufweisen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Copolymerisate als Aufschlammung feinteiliger Feststoffe oder in Lösung unter nicht sauren Bedingungen zusammen mit Wasser und/oder organischen Hydroxyverbindungen (gegebenenfalls unter Druck) erhitzt.

- 6) Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Behandlungstemperatur einphasige Gemische von Wasser und unter Normalbedingungen flüssigen nicht sauren organischen Verbindungen einsetzt.
- 7) Verfahren nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polymere in basisch eingestellten Lösungen oder Suspensionen erhitzt, wobei vorzugsweise in wässrig-alkoholischer Flüssigphase gearbeitet wird.
- 8) Verfahren nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Temperaturen zwischen 90 und 200°C erhitzt.

1445294

63c

46r. 1445 294. „Geifu“, Wegen i. 2. Auto-
führer-Schulhaube. 21. 6. 37. S. 84 405.

eingetr.

Nr. 1445 294 * -7. 9. 38

Bel.gem. 22. 9. 38

46r

PA. 478111*16.6.38

Patentanwalt Ernst Haigis

Mitgl. des NSRB.

Fernsprecher Nr. 1492

Postfach Nr. 726

Postcheck-Konto: Amt Hannover Nr. 68928

Bank-Konto: Commerz- und Privat-Bank, Bielefeld

Bielefeld, den 14. Juni 1938.
Harfendorfer Str. 10

lfd. Akt. 4865/37.
Akt.-Z. H. 38 468 Gm. 46c⁴.

"H e t k u", Bega t.L., Bahnhofstr. 88.

"Autokühler-Schutzhaube".

Die Neuerung betrifft eine Autokühler-Schutzhaube, wie sie mannigfaltig aus Leder oder Kunstleder zum Schutze des Kühlers bei kalter Witterung Verwendung findet. Die Bekannten Kühlerschutzhauben haben den Nachteil, daß das Öffnen und Schließen der Haube oft recht umständlich und zeitraubend ist, was insbesondere bei recht kalter Witterung und bei Schnee sich empfindsam bemerkbar macht. Die Neuerung bezweckt, die Kühlerhaube möglichst einfach und so zu gestalten, daß sie in einem kurzen Augenblick nach Belieben geöffnet und geschlossen werden kann. Es wird dies dadurch erreicht, daß die Kühlerschutzhaube mit einem vorteilhafterweise von der Mitte eines oberen Horizontalschlitzes ausgehenden senkrechten Einschnitt mit Schlitzverschlußvorrichtung versehen ist und nach Lösen der Verschlußvorrichtung die etwa dreieckförmigen Lappen (d) nach außen umgelegt bzw. ungerollt und

mittels Druckknöpfen oder in ähnlicher Weise in der gewünschten Offenlage gehalten werden.

Auf der Zeichnung ist eine Kühlerschutzhaube in einem Ausführungsbeispiel dargestellt. Die Kühlerschutzhaube besteht in dem Ausführungsbeispiel aus einer aus Leder, Kunstleder o.dgl. Material hergestellten Platte a, die nach Belieben auch noch mit einer Umrandung, einem sogenannten Boden, versehen werden kann. Die Schutzhaube wird in üblicher Weise an dem Kühler mittels Riemen, Haken o.dgl. befestigt. In der Schutzhaube ist oben ein Horizontalschlitz b vorgesehen. Von diesem Horizontalschlitz ausgehend, und zwar von der Mitte aus, führt ein senkrechter Schlitz c nach unten. Dieser Schlitz c ist mittels Reißverschlusses verschließbar und zu Öffnen mittels einer Kugel oder eines Ringes e, die mit dem Reißverschlußschieber f durch ein Kettchen o.dgl. verbunden ist. Wenn der Kühler geöffnet werden soll, wird der Schieber nach unten gezogen. Dadurch werden nunmehr die etwa dreieckförmigen Lappen d der Schutzhaube frei und sie können in die strichpunktiert dargestellte Stellung zurückgeschlagen bzw. zurückgerollt und dann beispw. mittels eines Druckknopfes g in der Offenlage gehalten werden. Es können beispw. auch mehrere Druckknöpfe g auf diesen umlegbaren Lappen d angebracht werden, um so die Offenlage in beliebigen Stellungen zu sichern. Soll die Haube verschlossen werden, so genügt es die Druckknöpfe g

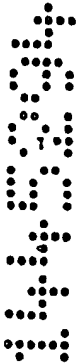
zu lösen und den Reißverschlußschieber f wieder hochzuziehen, was nur eine ganz kurze Zeitspanne erfordert. Die Lappen d können im Bereiche des Schlitzes b jeweils mittels beispw. eines Druckknopfes gegen die Mitte zu gesichert werden, was indessen nicht unbedingt erforderlich ist, da durch den Reißverschluß die oberen Randkanten der Lappen d sich gegen das Unterleder in Schlitz b sowieso fest anlegen. Die Rückseite der so gebildeten Autokühler-Schutzhaube ist ebenfalls aus dem gleichen Material wie die Vorderseite, also gleichfalls aus Kunstleder oder ähnlichem Material gebildet, da dieses widerstandsfähiger ist und weniger verschmutzt als die vielfach gebräuchlichen gerauhten Rückenteile. Es wird insbes. auch die Rückseite mit Leder oder Kunstleder bedeckt, damit nach dem Umliegen der Lappen d, da dann die Rückseite nach vorne kommt, diese den Witterungseinflüssen, insbes. Regen und Schnee einen besseren Widerstand bieten, auch ein besseres Ablaufen des Regens als auch des Schnees dadurch erzielt wird.

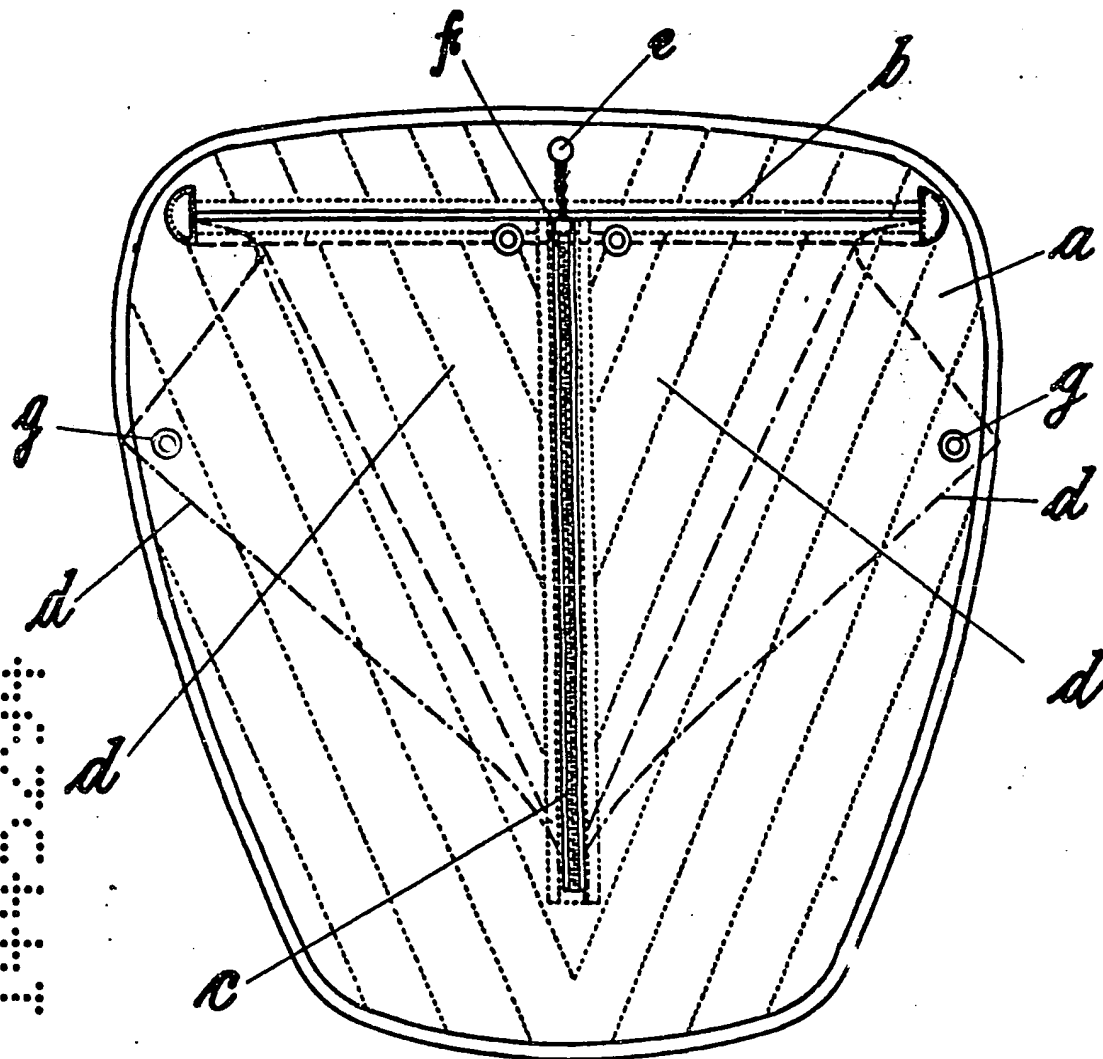
Die so gebildete Autokühler-Schutzhaube ist infolge ihrer außerordentlich einfachen Ausbildung in ihrer Herstellung sehr preiswert zu gestalten, bietet aber in der praktischen Handhabung, insbes. im Gebrauch beim Öffnen und Schließen den besonderen Vorteil des schnellen Öffnens und Schließens, da keinerlei zeitraubende Manipulationen hierbei erforderlich sind.

6a

Schutzanspruch:

Den Kühler vollständig abdeckende Auto-
kühler-Schutzhaube, dadurch gekennzeichnet, daß
dieselbe mit einem Horizontalschlitz versehen ist,
von dem ein an sich bekannter senkrechter Schlitz,
der mit Reißverschluß ausgerüstet ist, nach unten
zwecks Öffnens und Schließens der Haube führt.





Heiku.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.